

**NEW NON-CRYSTALLINE FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER**

**Patent number:** JP2191613  
**Publication date:** 1990-07-27  
**Inventor:** OKA MASAHIKO; others: 02  
**Applicant:** DAIKIN IND LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08F214/26; C08F216/12  
- **europen:**  
**Application number:** JP19890054475 19890307  
**Priority number(s):**

**Also published as:**

-  EP0359147 (A2)
-  US4954588 (A1)
-  EP0359147 (A3)
-  EP0359147 (B1)

**Abstract of JP2191613**

**PURPOSE:** To obtain the title copolymer composed of a specific ratio of tetrafluoroethylene and fluorovinyl ether, having excellent oil resistance, heat resistance and low-temperature characteristics, exhibiting oil resistance, especially to engine oil and useful for oil seal, O-ring, etc., for automobile.

**CONSTITUTION:** The aimed copolymer composed of 10-90mol%, preferably 35-65mol% tetrafluoroethylene and 10-90mol%, preferably 35-65mol% fluorovinyl ether expressed by the formula (X is halogen or H; n is 2-8).

Furthermore, as the aimed copolymer, a copolymer composed of tetrafluoroethylene, fluorovinyl ether expressed by the formula and vinylidenefluoride or ethylene, wherein vinylidene fluoride or ethylene is each contained at an amount of 1-80mol% or 10-60mol% and the remainder consists of tetrafluoroethylene and fluorovinyl ether contained at a molar ratio of 1:9-9:1 is preferably used.



---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-191613

⑬ Int. Cl.

C 08 F 214/26  
216/12

識別記号

MKQ  
MKZ

庁内整理番号

7602-4J  
6904-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月27日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全16頁)

⑮ 発明の名称 新規非結晶性含フッ素共重合体

⑯ 特願 平1-54475

⑯ 出願 平1(1989)3月7日

優先権主張 ⑯ 昭63(1988)9月10日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 昭63-227185

⑯ 昭63(1988)10月31日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 昭63-275276

⑰ 発明者 岡 正彦 滋賀県大津市日吉台2丁目18-6

⑰ 発明者 上本 浩史 大阪府摂津市一津屋2丁目21-21

⑰ 発明者 岩崎 妥路 大阪府摂津市一津屋2丁目21-21

⑰ 出願人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

⑯ 代理人 弁理士 青山 葵 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

新規非結晶性含フッ素共重合体

## 2. 特許請求の範囲

1. テトラフルオロエチレン10~90モル%

および式:



[式中、Xはハロゲンまたは水素、nは2~8の数を表す。]

で示されるフルオロビニルエーテル10~90モル%からなる新規非結晶性含フッ素共重合体。

2. テトラフルオロエチレン、式:



[式中、Xはハロゲンまたは水素、nは2~8の数を表す。]

で示されるフルオロビニルエーテル、およびビニリデンフルオライドまたはエチレンからなり、ビニリデンフルオライドまたはエチレンがそれぞれ1~80モル%または10~60モル%で、残余がテトラフルオロエチレンおよびフルオロビニ

エーテル(1)からなり、テトラフルオロエチレンとフルオロビニルエーテルのモル比が1:9~9:1の範囲内にある請求項1記載の非結晶性含フッ素共重合体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、良好な耐油性、耐熱性および低温特性を示す新規非結晶性含フッ素共重合体に関するものである。更に詳しくは、テトラフルオロエチレンおよび式:



[式中、Xはハロゲンまたは水素、nは2~8の数を表す。]

で示されるフルオロビニルエーテルからなる新規非結晶性含フッ素共重合体、あるいはさらにビニリデンフルオライドまたはエチレンを加えた新規非結晶性含フッ素共重合体に関するものである。

## 従来の技術

従来、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンの二元共重合あるいはこれにテトラ

フルオロエチレンを加えた三元共重合体は、耐熱性、耐油性、耐薬品性に優れたフッ素ゴムとして、パッキン、ダイヤフラムあるいはホース等種々の用途に使われてきた。

しかしながら、これらの共重合体は、アルカリやアミンと接触するある種の用途またエンジンオイルと接触する用途などにおいて、これら薬剤の攻撃を受けて脆くなってしまい、時としてフッ素ゴムの機能を失してしまうという欠点を有している。

アルカリやアミン類に対しても、また、各種オイルに対してもさらに十分耐久性を示す含フッ素弾性共重合体としてテトラフルオロエチレンとバーフルオロビニルエーテルの二元共重合体、エチレンとバーフルオロビニルエーテルの二元共重合体、テトラフルオロエチレン、エチレン、バーフルオロビニルエーテルの三元共重合体(特開昭52-15212号公報)あるいはテトラフルオロエチレンとプロピレンの二元共重合体などが提案されている。けれども、バーフルオロビニルエーテル

数を表す。】

で示されるフルオロビニルエーテル10~90モル%、好みしくは35~65モル%からなる非結晶性含フッ素共重合体、ならびに

テトラフルオロエチレン、式:



【式中、Xはハロゲンまたは水素、nは2~8の数を表す。】

で示されるフルオロビニルエーテル、およびビニリデンフルオライドまたはエチレンからなり、ビニリデンフルオライドまたはエチレンがそれぞれ1~80モル%または10~60モル%で、残余がテトラフルオロエチレンおよびフルオロビニルエーテル(I)からなり、テトラフルオロエチレンとフルオロビニルエーテルのモル比が1:9~9:1の範囲内にある非結晶性含フッ素共重合体によって解決される。

ビニリデンフルオライドまたはエチレンを共重合させることによって、他の特性を犠牲にすることなく、耐寒性をさらに改善できる。

を含む共重合体は、モノマーの合成過程が複雑で、結果として高コストな弾性共重合体となり、当業者の要望を十分満足しているとは言い難い。

一方、テトラフルオロエチレンとプロピレンの二元共重合体は、比較的多量のプロピレンに含有していることから耐油性に問題を残していると同時に、低温において柔軟性を失い、低温における長時間の耐久性を必要とする場合には有效地に使用することができない。

#### 発明が解決しようとする課題

本発明は、比較的安価で、各種の潤滑油、特にエンジンオイルに対して耐久性を示し、良好な耐熱性および低温特性を持つ非結晶性含フッ素共重合体を提供しようとするものである。

#### 課題を解決するための手段

上記課題は、テトラフルオロエチレン10~90モル%、好みしくは35~65モル%および式:



【式中、Xはハロゲンまたは水素、nは2~8の

テトラフルオロエチレン、フルオロビニルエーテル(I)およびビニリデンフルオライドからなる三元共重合体において、テトラフルオロエチレンは15~50モル%、フルオロビニルエーテル(I)は10~50モル%、ビニリデンフルオライドは5~60モル%であることが好みしい。

テトラフルオロエチレン、フルオロビニルエーテル(I)およびエチレンからなる三元共重合体において、テトラフルオロエチレンは10~50モル%、フルオロビニルエーテル(I)は15~60モル%、エチレンは10~50モル%であることが好みしい。

本発明の含フッ素共重合体に含まれるフルオロビニルエーテル(I)は、たとえば英國特許第739,731号から既知の化合物であって、たとえば酢酸ビニルと適当なフルオロアルコールのエステル/エーテル交換反応により容易に合成し得る。フルオロアルコールの具体例としては、  
 $H(CF_3)_2CH_2OH$ 、 $H(CF_3)_2CH_2OH$ 、  
 $H(CF_3)_2CH_2OH$ 、 $CF_3CF_2CH_2OH$ 、

$\text{P}(\text{CF}_3)_n\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_3)_n\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CO}(\text{CF}_3)_n\text{CH}_2\text{OH}$ などが好ましく挙げられる。

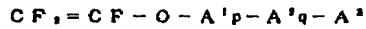
フルオロビニルエーテル(1)において、 $n$ の数は、2~8、好ましくは4~6である。 $n$ の数が2よりも小さくなると共重合体の低温特性が犠牲となる傾向があり、又 $n$ の数が8よりも大きくなると共重合反応速度が低下する。

フルオロビニルエーテル(1)の具体例は、

$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_n\text{H}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_n\text{H}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_n\text{H}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_n\text{H}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_n\text{F}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_n\text{F}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_n\text{F}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_n\text{F}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_n\text{Cl}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_n\text{Cl}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_n\text{Cl}$



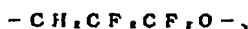
[上記式中、Xは水素またはフッ素、R'は炭素数1~12のフルオロアルキル基、R'1は炭素数1~12のアルキル基、nは1~8の整数である。]



[式中、 $\text{A}'$ は  $\text{CF}_3$ 、



$\text{A}''$ は  $-\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$  または



$\text{A}'''$ は  $-(\text{CF}_3)_n\text{CH}_2\text{X}'$  (但し、 $\text{X}'$ はハロゲン原子である。) または炭素数1~5のバーフルオロアルキル基。

$p$ および $q$ は  $1 \leq p+q \leq 5$  を満足する数である。]

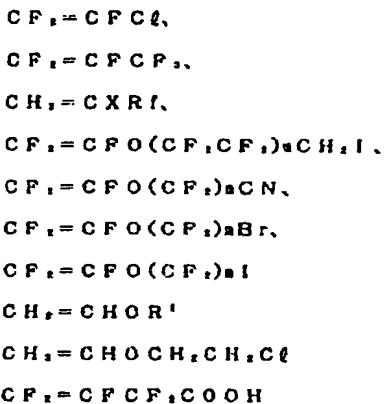
を使用してもよい。これら共重合可能なモノマーの量は、共重合体の30モル%以下であることが好ましい。

本発明の非結晶性共重合体は、一般に極限粘度が0.01~10.00で、数平均分子量1,000~1,000,000、好ましくは10,000

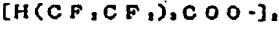
などである。

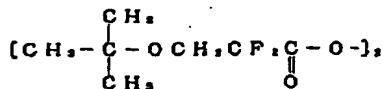
フルオロビニルエーテル(1)は、本共重合体に柔軟性を付与する重要な単量体であり、その割合が10モル%未満の場合には非結晶性部分の割合が少くなり、柔軟性に欠ける共重合体となるため好ましくない。一方、その割合が多すぎる場合には重合速度が低下し、実用に供するような高分子量の共重合体は得られ難い。

本発明において、前記モノマーに加えて、共重合可能なモノマーとして、たとえば、



~500,000のものであって、種々の重合法、たとえば乳化重合、懸滴重合、塊状重合などにより製造することができる。また、単量体仕込方式は、バッチ式であっても、又は反応系内の単量体のモル比を一定に保つ様に連続的に追加仕込を行なう方式であってもよい。重合は、従来の含フッ素オレフィンの重合に用いられている重合開始剤の存在下に、ラジカル重合によって行なわれる。重合開始剤としては、たとえば過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過硫酸塩と亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤および必要に応じて硫酸第1鉄、硫酸銅、硝酸銀等の促進剤とのレドックス系開始剤などの無機過酸化物；ジイソプロピルバーオキシジカルボホート、イソブチリルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、アセチルバーオキサイド、*t*-ブチルハイドロバーオキサイド等の有機過酸化物；





等のフッ素系過酸化物などが挙げられる。

乳化重合方法を採用する場合は、乳化剤として一般式:  $\text{Y}(\text{CF}_3)_n\text{Z}$  (II)

[式中、Yは水素またはフッ素、Zは $-\text{COO}$   
 $\text{H}$ または $-\text{SO}_3\text{H}$ など、nは5~12の数を表す。]

示される化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩を、水に対し、通常0.1~5質量%、好ましくは0.5~2質量%程度添加するのが好ましい。

懸濁重合の場合、通常重合媒体として水が用いられるが、水と共に1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、バーフルオロシクロブタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタンなどのフッ素系炭化水素を用いることもできる。

重合温度は、重合開始剤の分解速度によって決

体100重量部に対して0.05~10重量部、好ましくは1.0~5重量部である。

有機バーオキサイド化合物としては、一般には熱や酸化還元系の存在で容易にバーオキシラジカルを発生するものがよく、たとえば1,1-ビス(1-ブチルバーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロバーオキサイド、ジ-1-ブチルバーオキサイド、1-ブチルクミルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(1-ブチルバーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルバーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルバーオキシ)-ヘキシン-3、ベンゾイルバーオキサイド、1-ブチルバーオキシベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキサン、1-ブチルバーオキシマレイン酸、1-ブチルバーオキシイソプロピルカルボネートなどを例示することができる。就中、好ましいものは、ジアルキルタイプのものである。一般に活性-O

定されるが、通常0~150°Cの温度範囲から選択できる。

重合圧力は、重合温度および重合方法により決定されるが、通常0~50kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲から選択される。

分子量の調節は、共重合速度と開始剤量の関係を調節して行なうことも可能であるが、容易には連鎖移動剤の添加により行なうことができる。連鎖移動剤としては、炭素数4~6の炭化水素類、アルコール、エーテル、有機ハロゲン化物(たとえば、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CBrCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{BrCFBr}$ 、 $\text{CF}_3\text{I}$ )などを有利に使用することができる。

本発明の非結晶性共重合体は、種々の架橋源の存在下に硬化させることができる。架橋源としては、放射線( $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線、X線など)、紫外線などの高エネルギー電磁波も用いることができるが、有機バーオキサイド化合物が好ましく用いられる。

有機バーオキサイド化合物の使用量は、共重合

-O-の量、分解温度などを考慮してバーオキサイドの種類並びに使用量が選ばれる。

また、有機バーオキサイド化合物を用いるときは、架橋助剤もしくは共架橋剤を適宜併用することにより著しい硬化がみられる。この架橋助剤または共架橋剤は、バーオキシラジカルとポリマーラジカルとに対して反応活性を有するものであれば原則的に有効であって、特に種類は制限されない。好ましいものとしては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N,N'-オーフェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタールアミド、トリアリルホスフェートなどが挙げられる。使用量は、共重合体100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、より好ましくは0.5~5重量部の割合である。その他、ビニリデンフルオライドを含有した共重合体においては、従来フッ素ゴムの加硫において常用されているポリアミン加硫、ポリオール加硫、

ポリチオール加硫などによっても加硫できる。また、ブレンド共架橋することのできるものとして、シリコンオイル、シリコンゴム、エチレン/酢酸ビニル共重合体、1,2-ポリブタジエン、フルオロシリコンオイル、フルオロシリコンゴム、フルオロホスファセンゴム、ヘキサフルオロプロピレン/エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体、さらにはラジカル反応性のある他の重合体が用いられる。これらの使用量については、特に制限はないが、本質的に本発明の共重合体の性質を損なう程度まで多くするべきではない。

さらに、共重合体を着色するための顔料、充填剤、補強剤などが用いられる。通常よく用いられる充填剤または補強剤として、無機物ではカーボンブラック、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、クレー、タルクなどが、有機物ではポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体、テトラ

り、加硫度を高めることができる。

而して、本発明の含フッ素共重合体は、通常の耐熱、耐油、耐溶剤性を利用した、たとえば、自動車用のオイルシール、フューエルホース、O-リング、その他ガスケットシールとして有用である。

#### 発明の好ましい態様

以下に実施例および試験例を示し、本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

内容積 500 ml のステンレス製オートクレーブに、イオン交換水 170 ml、バーフルオロオクタノン酸アンモニウム 0.34 g、リン酸水素二ナトリウム 12 水塩 0.85 g、亜硫酸ナトリウム 0.17 g を仕込んだ。オートクレーブの蓋を閉め、蓋を開換を 3 回行なった後、オートクレーブ内を真空にし、置換を吹込んだ。フルオロアルキルビニルエーテル:  $CH_2=CHOCH_2(CF_3)_2H$  7.54 g を仕込み、攪拌下 30 °C で、テトラフルオロエチレンガスで 10 kg/cm<sup>2</sup> G まで昇圧した。

フルオロエチレン/ビニリデンフルオライド共重合体、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン共重合体などの含フッ素共重合体が挙げられる。

これら硬化成分の混合手段としては、材料の粘弾性や形態に応じて適当な方法が採用され、固体状の場合は、通常のオープンロール、粉体ミキサーが用いられる。液状の場合は、適宜通常のミキサーが用いられる。もちろん、固体状の成分を溶剤に溶解ないし分散させて、分散混合することも可能である。

加硫温度および時間は、使用するバーオキサイドの種類に依存するが、通常、プレス加硫は 120 ~ 200 °C の温度で 5 ~ 30 分行ない、オープン加硫は 150 ~ 250 °C の温度で 1 ~ 24 時間行なう。なお、本発明の含フッ素共重合体を加硫するに当たっては、含フッ素共重合体を予め空気中 150 ~ 250 °C の温度で加熱処理することによ

過硫酸アンモニウム 1.6 重量% 水溶液を 5 g を入ることにより重合を開始した。直ちに圧力降下が始まるが、9 kg/cm<sup>2</sup> G に低下したところでテトラフルオロエチレンガスで 10 kg/cm<sup>2</sup> G まで復圧し、フルオロアルキルエーテル 2.51 g を添加した。以後圧力降下のたびにモノマーを追加して反応を 141 分間継続した。重合をガス放出および急冷却によって停止した。

白色水性ディスパージョンを、カリミョウバンにより凝析し水洗、乾燥して白色ゴム状ポリマー 35.74 g を得た。ポリマー組成は <sup>13</sup>C-NMR によれば、テトラフルオロエチレン/フルオロアルキルビニルエーテル = 47/53 (モル比) であった。屈折粘度 [η] はテトラヒドロフランを溶剤として 35 °C で測定したところ 0.93、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) は、昇温速度 10 °C / 分にて測定し、ピーク中央温度を読みとったところ +11 °C であった。

#### 実施例2

内容積 300 ml のステンレス製オートクレーブ

にイオン交換水 100 ml、バーフルオロオクタン酸アンモニウム 0.5 g、炭酸ナトリウム 0.35 g、イソプロピルアルコール 0.4 ml、亜硫酸ナトリウム 0.34 gを仕込んだ。オートクレーブの蓋を閉め、窒素を置換を 3 回行なった後、オートクレーブ内を真空にし、窒素を吹込んだ。フルオロアルキルビニルエーテル:  $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2$  15.01 gを仕込み、攪拌下 30 ℃で、テトラフルオロエチレンガスで 10.5 kg/cm<sup>2</sup> G まで昇圧した。

過硫酸アンモニウム 2.5 l 重量%水溶液を 3 g 压入することにより重合を開始した。直ちに圧力低下が始まるが、9.5 kg/cm<sup>2</sup> G に低下したところでテトラフルオロエチレンガスで 10.5 kg/cm<sup>2</sup> G まで復圧した。以後圧力降下のたびにテトラフルオロエチレンを追加して反応を 96 分間継続した。重合をガス放出および急冷却によって停止した。

白色水性ディスパージョンをカリミョウパンにより凝析し水洗、乾燥して白色ゴム状ポリマー 2.5 gを添加した。以後圧力降下のたびにモノマーを追加して反応を 4 時間 5 分継続した。重合をガス放出および急冷却によって停止した。

固型分含有量 28.3% の白色水性ディスパージョンが得られ、これをカリミョウパンにより凝析し、水洗、乾燥して白色ポリマー 37.0 gを得た。

ポリマー組成は <sup>19</sup>F-NMR によればテトラフルオロエチレン/フルオロアルキルビニルエーテル 52/48 (モル比) であった。極限粘度 [η] は 2.41、T<sub>g</sub> は -10 ℃ であった。

#### 実施例 4 および 5

第 1 表に示す条件を使用する以外は実施例 3 の手順を繰り返して、共重合体を得た。共重合体の組成及び特性を第 1 表に示す。

5.01 gを得た。ポリマー組成は <sup>19</sup>F-NMR によればテトラフルオロエチレン/フルオロアルキルビニルエーテル = 50/50 (モル比) であった。T<sub>g</sub> は +4 ℃ であった。

#### 実施例 3

内容積 3.0 l のステンレス製オートクレーブにイオン交換水 1.0 l、バーフルオロオクタン酸アンモニウム 2.0 g、リン酸水素二ナトリウム 1.2 g、水塩 5.0 g、亜硫酸ナトリウム 4.0 gを仕込んだ。オートクレーブ内を真空にし、窒素置換を 3 回行なった後、オートクレーブ内を真空にし、窒素を吹込んだ。フルオロアルキルビニルエーテル:  $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2$  5.0 gを系内に仕込み、攪拌下 15 ℃、内部空間をテトラフルオロエチレンガスで 10 kg/cm<sup>2</sup> G まで昇圧した。

過硫酸アンモニウム 1.0 重量%水溶液を 5.0 g 压入することにより重合を開始した。直ちに圧力低下が始まるが、9 kg/cm<sup>2</sup> G に低下したところでテトラフルオロエチレンガスで 10 kg/cm<sup>2</sup> G まで復圧した。フルオロアルキルビニルエーテル

第 1 表

実施例	4	5
<初期仕込>		
イオン交換水(L)	1.0	1.0
バーフルオロオクタン酸アンモニウム(g)	2.0	2.0
リン酸水素二ナトリウム(g)	5.0	5.0
亜硫酸ナトリウム(g)	1.0	2.0
過硫酸アンモニウム(g)	1.0	2.0
8FVE (g)	350	160
<追加モノマー>		
8FVE (g)	なし	8.0
重合温度(℃)	30	15
重合圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	10	10
重合時間(分)	100	102
ディスパージョン濃度(%)	3.0	19.2
ポリマー組成(TPE/8FVE、モル比)	39/61	59/41
Tg (℃)	-18	-10

注) 8FVE:  $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$ 、TPE: テトラフルオロエチレン。

## 試験例 1

実施例 3 で得られたポリマー 100 重量部、酸化マグネシウム 30 重量部、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)4 重量部、ベンゾイルペーパーキサイド 3.5 重量部を配合し、130℃で 10 分間プレス加硫することにより成型シートを作成した後、耐アミン性、耐油性、空気老化試験を行なった。比較として、ダイエル G-902(ダイキン工業株式会社製、ビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン 3 元弹性共重合体)100 重量部、MTカーボン 20 重量部、トリアリルイソシアヌレート 4 重量部および 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペーパーキシ)ヘキサン 1.5 重量部を配合して 160℃で 10 分間プレス加硫し、180℃で 4 時間オープン加硫することによって作成した成型シートについても耐アミン性、耐油性、空気老化試験を行なった。結果を次の表に示す。

## 常態物性

	実施例 3	ダイエル G902
100%引張モジュラス(M <sub>100</sub> )	65kgf/cm <sup>2</sup>	26kgf/cm <sup>2</sup>
引張強さ(T <sub>b</sub> )	158kgf/cm <sup>2</sup>	201kgf/cm <sup>2</sup>
伸び(E <sub>b</sub> )	225%	330%
硬さ(JIS)(H <sub>s</sub> )	70	65

## 耐アミン性試験

薬品(浸漬条件)	実施例 3		ダイエル G-902	
	体積変化	外観	体積変化	外観
エチレンジアミン (30℃×30分)	8.5%	変化なし	6.0%	折り曲げ時クラック発生
DBU 注) (30℃×2H)	4.8%	変化なし	2.6%	折り曲げ時クラック発生

注) DBU = 1,8-ジアザ-バイシクロ[5.4.0]ウニデセン-7

耐油性試験(浸漬条件175°C×70時間)		
	実施例3	ダイエルG-902
ASTM No.3油		
△V(%)	+2.9	+2.0
トヨタSF級(グリーンエクセレント10W-40)		
△Tb(%)	+7	-41
△Eb(%)	+24	-33
△Hs	-2	+1
△V(%)	+1.2	+0.9
外観	変化なし	クラック発生

注)  $\Delta T_b$ : 引張強さ変化率

$\Delta E_b$ : 伸び変化率

$\Delta H_s$ : 硬さ変化率

$\Delta V$ : 体積変化率

#### 空気老化試験

	実施例3		ダイエルG-802	
昇温温度(°C)	200	230	200	230
昇温時間(時間)	70	70	70	70
△Tb(%)	+6	-15	+8	-2
△Eb(%)	-11	-25	+6	+6
△Hs	0	+3	0	0

ンモニウム2.0g、リン酸水素二ナトリウム1.2水塩5.0g、亜硫酸ナトリウム1.0gを仕込んだ。オートクレーブの蓋を閉め、窒素置換を3回行なった後、オートクレーブ内を真空にし、窒素を吹込んだ。フルオロアルキルビニルエーテル:  $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$  4.0gを仕込み、搅拌下30°Cで、内部空間のテトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライドのモル比が7.0/3.0となるようにテトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド混合ガスで14kg/cm<sup>3</sup>Gまで昇圧した。

過硫酸アンモニウム1.0重量%水溶液を5.0g注入することにより重合を開始した。直ちに圧力降下が始まるが、1.3kg/cm<sup>3</sup>Gに低下したところテトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド(モル比7.4/2.8)混合ガスで1.4kg/cm<sup>3</sup>Gまで復圧し、フルオロアルキルビニルエーテル2.0gを添加した。以後、圧力降下のたびにモノマーを追加して反応を55分間続いた。重合をガス放出および急冷却によって停止した。

#### 実施例6

内容積200mlのステンレス製オートクレーブに、フルオロアルキルビニルエーテル:  $\text{CH}_2=\text{C}\text{HOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$  4.9.9gを仕込み、ドライアイス/アセトンで冷却した後、2,4,5-トリクロローパーフルオロヘキサノイルバーオキサイドの1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(以下、R-113という。)溶液(濃度0.3g/ml)を仕込み、系内を窒素で置換した。次いで、テトラフルオロエチレン50.6gを仕込み20°Cで振とう下、100分間反応させた。未反応のモノマーを放出し、加熱、減圧によって溶媒とモノマーを除去して非結晶性共重合体1.2.6gを得た。この共重合体の組成は<sup>13</sup>F-NMRによりテトラフルオロエチレン/フルオロアルキルビニルエーテル=47/53(モル比)であり、Tgは-19°Cであった。

#### 実施例7

内容積3.0lのステンレス製オートクレーブにイオン交換水1.0l、パーフルオロオクタン酸ア

固型分含有量23.6重量%の白色水性ディスパージョン1320gが得られ、これをカリミックウパンにより凝折し、水洗、乾燥して白色ポリマー310gを得た。

ポリマー組成は<sup>19</sup>F-NMRおよび<sup>1</sup>H-NMRによれば、テトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド/フルオロアルキルビニルエーテル=49/14/37(モル比)であった。

極限粘度[η]は1.48、Tgは-11°Cであった。

#### 実施例8~23

第2表に示す条件を使用する以外は実施例7の手順を繰り返して、共重合体を得た。共重合体の組成及び特性を第2表に示す。

#### 実施例24

内容積45lのオートクレーブを使用し、第2表に示す条件を使用する以外は実施例7の手順を繰り返して、共重合体を得た。共重合体の組成及び特性を第2表に示す。

第 2 表

実施例	7	8	9	10	11	12
<初期仕込>						
イオン交換水(ℓ)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
バーフルオロオクタン酸アンモニウム(g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
リン酸水素二ナトリウム(g)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
亜硫酸ナトリウム(g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
過硫酸アンモニウム(g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
8FVE (g)	40	50	40	25.6	30	10
空間ガス(TFE/VdF) (モル比)	70/30	55/45	65/35	30/70	25/75	26/74
<追加モノマー>						
8FVE (g)	20	25	20	12.8	15	10
TFE/VdF (モル比)	74/26	56/44	56/44	30/70	25/75	23/77
重合温度(℃)	30	30	30	30	30	30
重合圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	14~13	13~12	13~12	13~12	23~22	23~22
重合時間(分)	55	86	69	253	103	69
ディスパージョン濃度(%)	23.6	24.9	23.1	17.9	13.0	12.8
ポリマー組成(TFE/VdF/8FVE、モル比)	49/14/37	45/6/49	47/10/43	35/28/27	34/32/34	49/26/15
極限粘度[η] (THF、35℃)	1.48	1.39	1.51	0.79	1.05	0.92
T <sub>g</sub> (℃)	-11	-13	-11	-15	-15	-15

注) 8FVE:  $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$ 、TFE: テトラフルオロエチレン、VdF: ビニリデンフルオライド

第 2 表 ( 続き )

実施例	13	14	15	16	17	18
<初期仕込>						
イオン交換水(ℓ)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
バーフルオロオクタン酸アンモニウム(g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
リン酸水素二ナトリウム(g)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
亜硫酸ナトリウム(g)	1.0	1.0	4.0	4.0	4.0	4.0
過硫酸アンモニウム(g)	0.5	0.5	1.0	1.0	1.5	1.0
8FVE (g)	26	20	10	14	10	14
空間ガス(TFE/VdF) (モル比)	57/43	52/48	40/60	39/61	29/71	49/51
<追加モノマー>						
8FVE (g)	13	10	5	7	5	7
TFE/VdF (モル比)	51/49	52/48	50/50	50/50	39/61	56/44
重合温度(℃)	30	30	30	30	30	30
重合圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	13~12	13~12	13~12	13~12	13~12	13~12
重合時間(分)	103	59	47	59	59	46
ディスパージョン濃度(%)	16.7	16.7	12.0	13.1	11.8	13.9
ポリマー組成(TFE/VdF/8FVE、モル比)	42/24/34	46/27/27	38/47/15	29/48/23	31/53/16	38/42/20
極限粘度[η] (THF、35℃)	1.42	1.32	0.73	0.92	0.81	0.85
T <sub>g</sub> (℃)	-12	-12	-18	-17	-21	-17

注) 8FVE:  $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$ 、TFE: テトラフルオロエチレン、VdF: ビニリデンフルオライド

第2表(続き)

実施例	19	20	21	22	23	24
<初期仕込>						
イオン交換水(l)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	15.0
バーフルオロオクタン酸アンモニウム(g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	30.0
リン酸水素ニナトリウム(g)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	75.0
亜硫酸ナトリウム(g)	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0	60.0
過硫酸アンモニウム(g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	15.0
8FVE(g)	10	18	10	18	18	200
空間ガス(TFE/VdF)(モル比)	53/47	50/50	21/79	44/56	52/48	43/57
<追加モノマー>						
8FVE(g)	5	9	5	9	9	100
TFE/VdF(モル比)	56/44	58/42	29/71	54/46	53/47	55/45
重合温度(℃)	30	30	30	30	30	30
重合圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	13~12	13~12	13~12	13~12	8~7	7.5~6.5
重合時間(分)	39	60	70	74	144	182
ディスパージョン濃度(%)	11.8	25.5	11.5	26.0	24.8	22.9
ポリマー組成(TFE/VdF/8FVE, モル比)	43/44/13	41/36/24	25/58/17	32/41/27	38/35/27	31/47/22
極限粘度[η](THF, 35℃)	1.00	1.03	0.62	1.03	0.92	2.17
T <sub>g</sub> (℃)	-15	-14	-22	-16	-14	-18

注) 8FVE:  $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$ 、TFE: テトラフルオロエチレン、VdF: ビニリデンフルオライド

## 実施例25

内容積3.0lのステンレス製オートクレーブにイオン交換水1.0l、バーフルオロオクタン酸アンモニウム2.0g、リン酸水素ニナトリウム12水塩5.0g、亜硫酸ナトリウム4.0gを仕込んだ。オートクレーブの蓋を閉め、窒素置换を3回行なった後、オートクレーブ内を真空にし、窒素を吹込んだ。フルオロアルキルビニルエーテル:  $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$  11gを系内に仕込み、搅拌下30℃で、内部空間のテトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライドのモル比が4.5/5.5となるようにテトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド混合ガスで8kg/cm<sup>2</sup>Gまで昇圧した。

過硫酸アンモニウム1.0重量%水溶液を20g圧入することにより重合を開始した。直ちに圧力降下が始まるが、7kg/cm<sup>2</sup>Gに低下したところまでテトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド(モル比54/46)混合ガスで8kg/cm<sup>2</sup>Gまで復圧し、フルオロアルキルビニルエーテル5.

5gを添加した。以後、圧力の降下のたびにモノマーを追加して反応を84分間継続した。重合をガス放出および急冷却によって停止した。

固型分含有量7.0重量%の白色水性ディスパージョン108.5gが得られ、これをカリミョウバンにより凝析し、水洗、乾燥して白色ポリマー7.5gを得た。

ポリマー組成は<sup>19</sup>F-NMRおよび<sup>1</sup>H-NMRによればテトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド/フルオロアルキルビニルエーテル=31/16/53(モル比)であった。

極限粘度[η]は0.87であり、T<sub>g</sub>は+3℃であった。

## 試験例2

実施例24で得られたポリマー100重量部、MTカーボン20重量部、酸化マグネシウム3重量部、トリアリルイソシアヌレート5重量部および $\alpha, \alpha'$ -ビス(t-ブチルバーオキシ-p-ジイソプロピルベンゼン)1重量部を配合し、170℃で20分間プレス加硫し、230℃で24時間

オープン加硫することによって加硫成型シートを作成した。このシートの常態物性は、

100%引張モジュラス( $M_{100}$ )	103 kgf/cm <sup>2</sup>
引張強さ( $T_b$ )	184 kgf/cm <sup>2</sup>
伸び( $E_b$ )	220%
硬さ[JIS] (Hs)	82

であった。このシートを、ASTM No.3油及び各種エンジンオイルに175°Cで70時間浸漬し、耐油性を測定した。結果を次の表に示す。

一方、比較として、ダイエルG-902 100重量部、MTカーボン20重量部、酸化マグネシウム3重量部、トリアリルイソシアヌレート5重量部および $\alpha, \alpha'$ -ビス(1-ブチルバーオキシ-p-ジイソプロピルベンゼン)1重量部を配合し、170°Cで20分間プレス加硫し、230°Cで24時間オープン加硫することによって加硫成型シートを作成した。このシートの常態物性は、

100%引張モジュラス( $M_{100}$ )	45 kgf/cm <sup>2</sup>
引張強さ( $T_b$ )	250 kgf/cm <sup>2</sup>
伸び( $E_b$ )	285%

同様の加硫成型シートについて空気老化試験を行った。次の表に示す条件下にシートを曝露処理し、処理後の物性変化率を測定した。結果を次の表に示す。

#### 空気老化試験

	実施例24		ダイエルG-902	
曝露温度(°C)	280	250	230	250
曝露時間(時間)	70	168	70	168
$\Delta T_b$ (%)	-4	-33	-32	-48
$\Delta E_b$ (%)	+29	+12	-1	-7
$\Delta H_s$	0	0	+1	-1

#### 実施例26

内容積200 mlのステンレス製オートクレーブに、フルオロアルキルビニルエーテル:  
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$  32.7 gとR-113 40 mlを仕込み、ドライアイス/アセトンで冷却した後、2,4,5-トリクロロバーフルオロヘキサノイルバーオキサイドのR-113溶液

硬さ[JIS] (Hs) 70  
であった。このシートについても同様に耐油性を測定した。結果を次の表に示す。

#### 耐油性試験

	実施例24	ダイエルG-902(比較)
ASTM No.3油		
$\Delta T_b$ (%)	-10	-25
$\Delta E_b$ (%)	+1	-8
$\Delta H_s$	-1	0
$\Delta V$ (%)	+2.6	+1.8
シェルSC級(フォーミュラX 5W-30)		
$\Delta T_b$ (%)	-8	-49
$\Delta E_b$ (%)	-17	-32
$\Delta H_s$	+1	0
$\Delta V$ (%)	+1.5	+1.0
トヨタSF級(クリーンエクセルント10W-40)		
$\Delta T_b$ (%)	-36	-48
$\Delta E_b$ (%)	-38	-32
$\Delta H_s$	+2	+3
$\Delta V$ (%)	+1.7	+0.8
日産SF級(エクストラセーブ7.5W-30)		
$\Delta T_b$ (%)	-7	-44
$\Delta E_b$ (%)	+1	-24
$\Delta H_s$	+1	+2
$\Delta V$ (%)	+1.2	+0.7

(濃度0.3 g/ml)を仕込み、系内を窒素で置換した。次いで、テトラフルオロエチレン61.4 gとエチレン7.2 gを仕込み、20°Cで振とう下、1時間反応させた。反応とともに系内ゲージ圧は21.4 kg/cm<sup>2</sup>から20.8 kg/cm<sup>2</sup>まで低下した。未反応のモノマーを放出し、加熱・減圧によって溶媒とモノマーを除去して非結晶性共重合体11.8 gを得た。この共重合体の組成はエチレン/テトラフルオロエチレン/フルオロアルキルビニルエーテル=36:40:24(モル比)であり、T<sub>g</sub>は-19°Cであった。

#### 実施例27~39

第3表に示す仕込量を使用する以外は実施例26の手順を繰り返して、共重合体を得た。共重合体の組成及び特性を第3表に示す。

第 3 表

実施例	仕込量 (g) エチレン/TFE/4FVE 注1)	ポリマー組成 (モル比) エチレン/TFE/4FVE	Tg(℃)	耐溶剤性、耐アミン性 注2)
26	7.2/61.4/32.7	36/40/24	-19	アセトン×、トルエン及びクロロホルム△、 メタノール○、ジメチルアミン◎
27	19.8/49.2/37.3	36/30/34	+7	アセトン×、トルエン及びクロロホルム△、 メタノール○、ジメチルアミン◎
28	28.0/23.6/41.1	44/40/16	-1	
29	6.4/32.3/63.3	29/39/32	-43	
30	12.9/11.6/75.9	39/11/30	-51	
31	8.6/82.0/9.2	28/52/20	+31	アセトン×、石油ベンジン○、 ジメチルアミン・メタノール・トルエン・ クロロホルム・イソプロピルアルコール◎
32	8.3/42.8/47.8	20/46/34	-9	
33	3.7/49.2/48.7	11/47/42	-3	
34	3.5/76.6/23.3	18/51/31	+4	
35	13.4/66.2/20.5	34/46/20	+25	
36	20.5/33.7/44.7	40/40/20	-13	
37	9.2/23.1/70.4	18/39/43	-4	
38	11.6/24.9/46.1	33/39/28	-20	
39	12.0/44.0/43.5	31/44/25	-13	

注 1): TFE…テトラフルオロエチレン、4FVE… $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$ 

2): 耐溶剤性、耐アミン性 (生ゴム片を24時間浸漬) ×…溶解、△…膨潤(クラック発生)、○…変色、◎…変化なし。

## 実施例40

内容積3000mlのステンレス製オートクレープにイオン交換水1000ml、バーフルオロオクタン酸アンモニウム2g、亜硫酸ナトリウム1.0g、リン酸水素二ナトリウム12水塩5gを仕込んだ。オートクレープの蓋を閉め、窒素置换を3回行なった後、オートクレープ内を真空にし、窒素吹込により脱気した。フルオロアルキルビニルエーテル:  $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  300gを系内に吸いし、その後、搅拌下15℃で、内部空間のモル比がテトラフルオロエチレン/エチレン=49/51となるようにテトラフルオロエチレン/エチレン混合ガスで21kg/cm<sup>2</sup>まで昇圧した。

過硫酸アンモニウム1.0重量%水溶液を5g圧入することにより重合を開始した。直ちに圧力低下が始まるが、20kg/cm<sup>2</sup>に低下したところでテトラフルオロエチレン/エチレン(モル比47/53)混合ガスで21kg/cm<sup>2</sup>まで復圧し、以後このような降圧及び復圧を繰り返しながら反応

を5.4時間織続した。ガスの放出および急冷によって重合反応を停止した。

固型分含有量19.0重量%の白色水性ディスバージョンを回収した後、これをカリミョウバンにより解析し、水洗、乾燥して白色ポリマーを得た。

ポリマー組成は<sup>19</sup>F-NMRおよび<sup>1</sup>H-NMRより、テトラフルオロエチレン/エチレン/フルオロビニルエーテル=40/22/38(モル比)であった。

極限粘度[η]は0.83、Tgは+7.5℃であった。

## 試験例3

実施例40のポリマーの加硫成型シートについて投漬試験を行い、耐アミン性および耐油性を調べた。ポリマー100重量部、MTカーボン20重量部、水酸化カルシウム(CML2000)10重量部、トリアリルイソシアヌレート5重量部およびt-ブチルバーオキシベンゾエート4重量部を配合し、150℃で10分間プレス加硫し、1

60℃で4時間オープン加硫することによって加硫成型シートを作成した後、耐アミン性および耐油性を測定した。比較として、ダイエルG-902 100重量部、MTカーボン20重量部、トリアリルイソシアヌレート4重量部および2.5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン1.5重量部を配合して、180℃で10分間プレス加硫し、180℃で4時間オープン加硫することによって作成した成型シートについても耐アミン性および耐油性を測定した。結果を次の表に示す。

## 実施例41~44

第4表に示す条件を使用する以外は実施例40の手順を繰り返して、共重合体を得た。共重合体の組成及び特性を第4表に示す。

## 耐アミン性および耐油性試験

薬品(浸漬条件)	実施例40		ダイエルG-902	
	体積変化	外観	体積変化	外観
エチレンジアミン(30℃×30分)	13.0%	変化なし	8.0%	クラック発生
DBU(注)(30℃×2時間)	11.0%	変化なし	2.6%	クラック発生
ASTM Moオイル(175℃×95時間)	11.8%	—	9.9%	—

第4表

実施例	40	41	42	43	44
<初期仕込>					
イオン交換水(mL)	1000	1000	1000	1000	1000
バーフルオロオクタン酸アンモニウム(g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
リン酸水素二ナトリウム(g)	5.0	—	—	5.0	5.0
亜硫酸ナトリウム(g)	1.0	—(注1)	2.0	1.0	1.0
CH <sub>2</sub> =CHOCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H(g)	300	300	300	300	300
空間ガス(TFE/エチレン)モル比	49/51	52/48	55/45	49/51	27/73
過硫酸アンモニウム(g)	0.5	1.5	1.0	1.0	0.5
<追加モノマー>					
TFE/エチレン(モル比)	47/53	56/44	56/44	50/50	46/54
反応時間(時間)	5.4	5.2	7.4	3.0	12.0
ディスバージョン濃度(%)	19.0	22.7	24.5	23.7	21.3
ポリマー組成(TFE/エチレン/4FVE、モル比)	40/22/38	30/14/56	36/14/50	37/31/42	32/23/45
極限粘度[η](THP)	0.83	0.18	—	0.03	0.49
T <sub>g</sub> (℃)	+8	-2	+4	+5	+3

注1)：重合温度80℃、非レドックス系。

## 実施例4 5

内容積3 0 0 0 mlのステンレス製オートクレーブに、イオン交換水1 0 0 0 ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム2 g、亜硫酸ナトリウム1.0 g、リン酸水素二ナトリウム1.2水塩5.0 g、フルオロアルキルビニルエーテル:  $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$  4.0 gを仕込んだ。オートクレーブの蓋を閉め、密閉置换を3回行なった後、攪拌下30°Cで、内部空間のモル比がテトラフルオロエチレン/エチレン=31/69となるように、テトラフルオロエチレン/エチレン混合ガスで21 kg/cm<sup>2</sup>Gまで昇圧した。過硫酸アンモニウム1.0重畳水溶液1.5 gを圧入して重合を開始した。直ちに圧力降下が始まるが、2.0 kg/cm<sup>2</sup>Gに達したところでビニルエーテル2.0 gをテトラフルオロエチレン/エチレン(モル比74/26)混合ガスで圧入して同時に21 kg/cm<sup>2</sup>Gまで昇圧した。以後、圧力降下のたびにモノマーを追加して反応を6.6時間継続した。ガス放出および急冷却によって重合を停止した。固型分含有量1

6.1%の白色水性ディスパージョンを回収した後、これをカリミョウパンにより凝析し、水洗、乾燥して白色ポリマーを得た。ポリマー組成は、<sup>13</sup>P-NMRおよび<sup>1</sup>H-NMRより、テトラフルオロエチレン/エチレン/フルオロビニルエーテル=40/25/35(モル比)であった。極限粘度[η]は0.37、Tgは-13.9°Cであった。

## 実施例4 6 ~ 4 8

第5表に示す条件を使用する以外は実施例4 5の手順を繰り返して、共重合体を得た。共重合体の組成及び特性を第5表に示す。

第 5 表

実施例	4 5	4 6	4 7	4 8
<初期仕込>				
イオン交換水(ml)	1 0 0 0	1 0 0 0	1 0 0 0	1 0 0 0
パーフルオロオクタン酸アンモニウム(g)	2.0	2.0	2.0	2.0
リン酸水素二ナトリウム(g)	5.0	5.0	5.0	5.0
亜硫酸ナトリウム(g)	2.0	1.0	3.0	2.0
$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$ (g)	4.0	4.0	2.0	4.0
空間ガスモル比 TFE/エチレン	31/69	38/62	37/63	19/81
過硫酸アンモニウム (g)	1.5	0.8	1.8	2.6
<追加モノマー>				
TFE/エチレン(モル比)	74/26	54/46	56/44	30/70
$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$ (g) 注1)	2.0	2.0	1.0	2.0
反応時間(時間)	6.6	4.5	3.9	4.8
ディスパージョン濃度(%)	16.1	10.4	8.8	6.7
ポリマー組成(TFE/エチレン/8PVE、モル比)注2)	40/25/35	40/23/37	39/37/24	33/31/36
極限粘度[η] (THF)	0.37	0.314	0.319	0.143
Tg (°C)	-13	-14	-6	-33

注1) : 空間圧力が1 kg/cm<sup>2</sup>G降下するごとの仕込量

注2) : 8PVE··· $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$

## 試験例4

実施例4-7のポリマーの加硫成型シートについて浸漬試験を行い、耐アミン性および耐油性を調べた。ポリマー-100重量部、酸化マグネシウム(MA-30)30重量部、トリアリルイソシアヌレート4重量部およびベンゾイルパーオキサイド3.5重量部を配合し、120°Cで50分間プレス加硫し、120°Cで4時間オープン加硫することによって加硫成型シートを作成した後、耐アミン性および耐油性を測定した。比較として、ダイエルG-902 100重量部、MTカーボン20重量部、トリアリルイソシアヌレート4重量部および2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン1.5重量部を配合して、160°Cで10分間プレス加硫し、180°Cで4時間オープン加硫することによって作成した成型シートについても耐アミン性および耐油性を測定した。結果を次の表に示す。

## 耐アミン性および耐油性

試験例(浸漬条件)	実施例4-7		ダイエルG-902	
	体積変化	外観	体積変化	外観
エチレンジアミン(30°C x30分)	1.9%	変化なし	6.0%	クラック発生
DBU (注)(30°C x2時間)	1.9%	変化なし	2.6%	クラック発生
ASTM No.2オイル(175°C x70時間)	4.4%	-	1.1%	-

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 青山 茂 ほか1名

## 手 続 補 正 書 (自 発)

特許庁長官 国

平成1年4月6日

## 1. 事件の表示

平成1年特許願第 54475号 適

## 2. 発明の名称

新規非結晶性含フッ素共重合体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 岸田センタービル

名称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 山 田 稔

## 4. 代理 人

住所 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号  
ツイン21 MIDタワー内 電話(06)949-1261

氏名 弁理士(6214) 青 山 茂

## 5. 補正命令の日付 : 自 発

## 6. 補正の対象 : 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄中、次の箇所を補正します。

(1) 第3頁第13行～第14行、「パーフル」とあるを「パーフルオロ」と訂正。

(2) 第41頁下段、表の下に「注)DBU=1.8-ジアザーバイシクロ[5.4.0]ウンデセン-7」を挿入。

(3) 第48頁上段、表の下に「注)DBU=1.8-ジアザーバイシクロ[5.4.0]ウンデセン-7」を挿入。

以 上



## 手続補正書

適

平成 1年 9月 8日

特許庁長官署

## 1. 事件の表示

平成 1年 特許第 第054475号

## 2. 発明の名称

新規非結晶性含フッ素共重合体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名前 (285) ダイキン工業株式会社

## 4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号  
ワイン21 MIDタワー内 電話(06)949-1281

氏名 弁理士 (0214) 青山 茂



## 5. 補正命令の日付

自 免

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

あるを、それぞれ「 $\Delta H_s$  (度)」と訂正。

(8) 26頁8行～9行および37頁1行、「(濃度0.3 g/ml)を」とあるを、「(濃度0.3 g/ml) 1.5 mlを」と訂正。

(9) 33頁19行～20行および34頁15行、「170°Cで」とあるを、それぞれ「170°C、35 kgf/cm²で」と訂正。

(10) 34頁6行、「82」とあるを、「82度」と訂正。

(11) 35頁1行、「70」とあるを「70度」と訂正。

(12) 39頁7行～8行、「真空にし、空素吹込により脱氣した。」とあるを、「真空にした。」と訂正。

(13) 40頁20行、「150°Cで」とあるを、「150°C、35 kgf/cm²で」と訂正。

(14) 43頁9行(実施例40)、「49/51」とあるを、「47/53」と訂正。

(15) 同頁12行、「47/53」とあるを、「46/54」と訂正。

## 7. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄中、次の箇所を補正します。

(1) 13頁20行、「ジアルキル」とあるを、「ジアリール」と訂正。

(2) 17頁16行～17行、「真空にし、置換を吹込んだ。」とあるを、「真空にした。」と訂正。

(3) 19頁6行、20頁11行～12行、27頁4行～5行および32頁7行～8行、「真空にし、空素を吹込んだ。」とあるを、それぞれ「真空にした。」と訂正。

(4) 23頁5行、「130°Cで」とあるを、「130°C、35 kgf/cm²で」と訂正。

(5) 23頁15行、41頁7行および47頁14行～15行、「160°Cで」とあるを、それぞれ「160°C、35 kgf/cm²で」と訂正。

(6) 24頁6行、「70」「65」とあるを、それぞれ「70度」「65度」と訂正。

(7) 25頁8行および21行、「 $\Delta H_s$ 」と

(16) 同頁14行、「19.0」とあるを、「24.0」と訂正。

(17) 47頁7行、「120°Cで」とあるを、「120°C、35 kgf/cm²で」と訂正。

以 上